



# Comportamento de iões metálicos cromo e cobalto: coeficientes de difusão mútua

Sónia I.G. Fangaia<sup>1</sup>, Ana C.F. Ribeiro<sup>2</sup>, Artur J.M. Valente<sup>2</sup>, Miguel A. Esteso<sup>3</sup>, Fernando A.D.R.A.Guerra<sup>1</sup>, Pedro M.G. Nicolau<sup>1</sup>

1- Instituto de Implantologia e Prótese, Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra, 2-Departamento de Química da Universidade de Coimbra, 3-Universidade Católica Santa Teresa de Jesús de Ávila- Espanha

**Introdução** Embora as ligas metálicas de cobalto-cromo (Co-Cr) usadas em próteses removíveis (Fig.1) sejam relativamente resistentes à corrosão<sup>1</sup>, é sabido que, em determinadas condições como em ambientes ácidos e sujeitas a desgaste mecânico, pode ocorrer a libertação destes iões para a cavidade oral<sup>2</sup>. A influência do pH salivar neste processo da disseminação dos iões metálicos é assim de substancial importância<sup>3</sup>. O modelo experimental da técnica de dispersão de Taylor<sup>4</sup> permite obter informações relevantes sobre a mobilidade das partículas libertadas e o seu impacto ao nível da citotoxicidade, proporcionando às comunidades científica e tecnológica valores de parâmetros importantes em processos de transporte em soluções<sup>5</sup>. Sendo a difusão um processo irreversível, é um fenómeno que ocorre quando existe um gradiente de potencial químico da substância difundente, que sendo quantificado em soluções ideais pelo gradiente de concentração a temperatura constante, não o é em soluções reais<sup>4</sup> (Fig.2).



Fig. 1: Reabilitação maxilar superior com prótese combinada

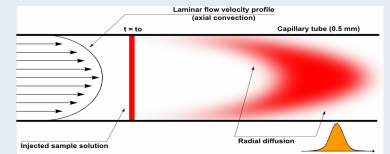


Fig.2. Representação esquemática da dispersão de Taylor de uma solução num fluxo laminar, num tubo cilíndrico.

## Objetivos

Estudar a difusão de iões metálicos libertados por dispositivos protéticos, usados numa reabilitação oral, em diferentes meios.

## Materiais e Métodos

Soluções contendo cloreto de cobalto (II) hexa-hidratado (Sigma-Aldrich®) pró-análise e cloreto de cromo (III) hexa-hidrato (Riedel-de-Haen®) pró-análise com uma pureza (fração de massa) > 0,99 e 0,97, respetivamente foram usados sem recorrer a métodos de purificação. Estas soluções para as medidas dos coeficientes de difusão foram preparadas com água Millipore-Q (resistência específica = 1,82 × 105Ωm, a 298,15 K). (Tab.1) Todas as soluções foram preparadas e usadas imediatamente, a 298,15 K em cada ensaio. Utilizou-se um modelo experimental pseudo-binário, baseado na técnica de dispersão de Taylor em que se faz uma injeção de um pequeno volume de cada solução, contendo o solvente (saliva artificial com pH=7,0, 8,3 e 2,3; e saliva artificial fluoretada com pH=7,0 e 2,3) e o soluto, neste caso ião/iões a analisar. Após a injeção, o pulso é disperso por ação de uma combinação de processos devido a difusão molecular, causada pelo gradiente de concentração, e ao perfil parabólico de velocidades do eluente. Os resultados são medidos por um refratómetro diferencial e o tratamento matemático dos dados é baseado na 2ª lei de Fick (Fig. 3 e 4).

Nome Químico	Marca	Número CAS	Fração Mássica Pureza
CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	7791-13-1	>0,99 <sup>99</sup>
CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Riedel-de-Haen, Seelze	10060-12-5	>0,98 <sup>99</sup>
NaF	Sigma-Aldrich	7681-49-4	>0,99 <sup>99</sup>
Ácido Lático Saliva artificial <sup>10</sup>	Sigma-Aldrich	50-21-5	>0,85 wt% <sup>99</sup>
H <sub>2</sub> O	Água Millipore-Q (1,82 × 10 <sup>5</sup> Ω m at 298,15 K)	7732-18-5	

<sup>99</sup> Conforme indicação do fornecedor <sup>10</sup>Saliva artificial foi preparado de acordo com a seguinte composição: Cloreto de Potássio (KCl): 30 mmol/L, Bicarbonato de Sódio (NaHCO<sub>3</sub>): 17,5 mmol/L, Fosfato de Sódio (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O): 3,6 mmol/L, Tricinato de Potássio (KSCN): 5,1 mmol/L e Ácido Lático: 0,10 mmol/L.



Fig.3- Fluxo de saliva artificial e bomba

Tabela 1- Descrição das amostras

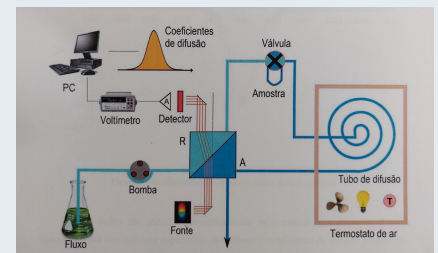


Fig. 4- Esquema funcional do sistema de dispersão de Taylor

## Resultados

Sais	<sup>app</sup> D <sub>1T</sub> ± S <sub>D</sub> / (10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) (água)	<sup>app</sup> D <sub>1T</sub> ± S <sub>D</sub> / (10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) (Saliva Artificial pH = 8,3)	<sup>app</sup> D <sub>1T</sub> ± S <sub>D</sub> / (10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) (Saliva Artificial pH = 7,0)	<sup>app</sup> D <sub>1T</sub> ± S <sub>D</sub> / (10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) (Saliva Artificial com ácido láctico pH = 2,3)	<sup>app</sup> D <sub>1T</sub> ± S <sub>D</sub> / (10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) (Saliva Artificial com NaF pH = 7,0)	<sup>app</sup> D <sub>1T</sub> ± S <sub>D</sub> / (10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) (Saliva Artificial com NaF e ácido láctico pH = 2,3)
CoCl <sub>2</sub>	1.295±0.010	1.823±0.024	1.860±0.010	0.921±0.030	1.701±0.029	0.899±0.031
CrCl <sub>3</sub>	1.272±0.014	1.789±0.040	1.808±0.020	0.908±0.012	2.065±0.019	0.782±0.030
CoCl <sub>2</sub> /CrCl <sub>3</sub>	1.189±0.015	1.890±0.045	1.909±0.014	0.917±0.010	2.315±0.020	0.826±0.028

<sup>99</sup>Média dos resultados experimentais n=3. Incerteza padrão u é u<sub>d</sub>(c) = 0,03; u(T) = 0,01 K e u(P) = 2,03 kPa.

Tabela 2-Coefficientes de difusão vestigiais, <sup>app</sup>D<sub>1T</sub>, de CoCl<sub>2</sub>, CrCl<sub>3</sub> e da mistura de CoCl<sub>2</sub> com CrCl<sub>3</sub> em diferentes fluidos e os respetivos desvios-padrão da média u<sub>d</sub>, So, a T = 298,15 K e P = 101,3 kPa.

## Conclusão

Através deste estudo, verificou-se que o transporte dos iões cromo e cobalto na saliva artificial depende fortemente do meio. O comportamento dos iões estudados é oposto quando em presença de meio ácido ou de meio com pH neutro ou básico, o que se deve ao efeito *salting-in*, *salting-out*, respetivamente. Assim, em meio com pH neutro ou básico, o coeficiente de difusão aumenta significativamente, o que indica que os iões sofrem uma menor resistência ao atrito no movimento através do fluido, pelo que fluem mais rapidamente pelo organismo, podendo levar a uma potencial acumulação em diferentes órgãos. Em virtude do contínuo processo corrosivo a que as ligas metálicas presentes na cavidade oral estão sujeitas, é imperativo conhecer o comportamento das partículas metálicas libertadas. O método de dispersão de Taylor é uma técnica inovadora e versátil para a determinação confiável dos coeficientes de difusão mútua destes iões metálicos.

## Referências bibliográficas:

1-Y. Kajima et al., "Reduction in anisotropic response of corrosion properties of selective laser melted Co-Cr-Mo alloys by post-heat treatment," Dental Materials, vol. 37, no. 3, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.dental.2020.10.020. 2-M. Kassapidou et al., "Cobalt-chromium alloys fabricated with four different techniques: Ion release, toxicity of released elements and surface roughness," Dental Materials, vol. 36, no. 11, pp. e352–e363, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.dental.2020.08.012. 3-T. Puskar, et al., "A comparative analysis of the corrosive effect of artificial saliva of variable pH on DMLS and cast Co-Cr-Mo dental alloy," Materials, vol. 6, no. 9, pp. 6486–6501, 2014, doi: 10.3390/ma7096486. 4- Tyrrell, HW, Harris, KR, (1984) Diffusion in Liquids, 2<sup>nd</sup> ed., Butterworths, London. ISBN 9780408175913. 5-Ribeiro, A.C.F.; Lobo, V.M.M.; Valente, A.J.M.; Calral, A.M.T.D.P.V.; Veiga, F.J.B.; Fangaia, S.I.G.; Nicolau, P.M.G.; Guerra, F.A.D.R.A.; Esteso, M.A. Transport properties and their impact on biological systems in Advances in Chemistry Research; Taylor, J.C., Ed.; Nova Science Publishers, Vol. 10, pp. 379-391, New York, 2011; ISBN: 978-1-61324-018-2.